

УДК 549.192

## ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

*Борисов Ю. А.*

Обсуждена перспективность применения простых вариантов теории функционала электронной плотности для изучения энергетических характеристик кластерных соединений. Рассмотрены три типа кластерных соединений: кластеры элементов как промежуточная форма между молекулой и твердым телом, металлорганические кластеры и элементоорганические соединения типа *нидо*-кластеров. Проанализирован вопрос об изменении энергии связи гомоатомных кластеров в зависимости от их размеров и пространственной структуры.

Библиография — 104 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	619
II. Электронное строение и энергетические характеристики атомных кластеров	625
III. Стабильность элементоорганических кластеров	630

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы понятие «кластер» широко используется в различных областях химии. В химическом кластере составляющие его элементы (атомы) находятся друг от друга на расстояниях порядка длины химической связи, причем образуют между собой, как правило, максимально возможное число связей. Структурной единицей кластера является правильный или искаженный полиэдр, в котором отсутствуют классические двухцентровые химические связи, присущие обычным молекулам: связи в кластерах носят многоцентровый характер.

С начала 1970 г. кластеры металлов интенсивно изучаются методами теоретической химии (см. обзоры [1, 2]). Квантовохимическое изучение этих соединений в рамках различных вариантов неэмпирического метода МО ЛКАО ССП представляет существенные трудности. Это обусловлено тем, что кластеры содержат большое число электронов, и неэмпирические расчеты систем находятся далеко за пределами возможностей современной вычислительной техники. Полуэмпирические методы (типа ППДП, ЧПДП, МЧПДП и др.), неплохо зарекомендовавшие себя в области органической химии, довольно часто оказываются непригодными для кластеров переходных металлов, поскольку приводят к противоречивым результатам [3].

В последние годы интенсивно развиваются квантостатистические методы расчета сложных соединений. Начало статистическому методу было положено в работах Томаса, Ферми и Дирака [4]. Модель Томаса — Ферми — Дирака (ТФД) нашла широкое применение в самых различных областях, таких как теория ядра, атомов, твердого тела, в астрофизике т. д. [5]. Существенный прогресс статистической теории многих частиц связан с работами по самосогласованной теории неоднородного электронного газа (метод функционала электронной плотности МФП). Авторами работы [6] доказана теорема о том, что нахождение энергии основного состояния многочастичного уравнения Шредингера эквивалентно нахождению минимума функционала энергии при варьировании электронной плотности. Благодаря теоремам о *V*- и *N*-представимости электронной плотности [6—8] метод функционала электронной плотности стал теоретически обоснованным.

Квантостатистическая теория многих частиц положила основу ряда методов расчета электронной структуры молекул. Это прежде всего различные варианты  $X_\alpha$ -метода Слетера — Джонсона, в котором вводится статистический обменный потенциал [9]. Кроме того, сюда следует отнести метод дискретного варьирования [10—12], представляющий собой разновидность  $X_\alpha$ -метода в базисе атомных функций, и метод локальной спиновой плотности (ЛСП) [13, 14]. Последний является обобщением теории Хоэнберга — Кона — Шама [15] и отличается от схемы Хартри — Фока тем, что учитывает все многочастичные эффекты на уровне функционала плотности. Видимо, от указанных методов следует ожидать наибольших успехов в решении различных задач теоретической химии металлорганических соединений, в том числе кластерных соединений. Уже сейчас основные достижения в области теории комплексных и металлорганических соединений связаны с внедрением этих методов в той или иной разновидности [9, 10, 16]. Поскольку в методе ЛСП учитываются обменно-корреляционные эффекты, неудивительно, что этот метод позволяет достаточно точно рассчитывать энергии атомизации молекул [16, 17] и твердых тел [18].

Цель настоящего обзора — попытка продемонстрировать на примерах простых вариантов метода функционала плотности возможности этих приближений в применении к изучению энергетических характеристик кластерных соединений.

При теоретическом изучении атомных кластеров представляет интерес выяснение ряда принципиальных вопросов. Одним из первых является следующий: насколько большим должен быть размер кластера, чтобы его электронная структура была бы достаточно близка к электронной структуре соответствующего кристалла. Для металлов исследования этого вопроса проводились в рамках различных приближенных методов квантовой химии. Однако оказалось, что различные методы дают различные результаты. Так, в  $X_\alpha$ -методе в приближении рассеянных волн ( $X_\alpha$ PВ) сходство кластера с объемным металлическим образцом наблюдается уже тогда, когда кластер содержит от 10 до 20 атомов. С другой стороны, расчеты, основанные на методе МО ЛКАО в различных простых приближениях (РМХ, ППДП и др.), приводят к заключению, что для таких малых кластеров детали электронной структуры не имеют ничего общего с металлами. Таким образом, на первый вопрос до сих пор не существует однозначного ответа, и для решения его необходимы как более точные расчеты, например в рамках метода ЛСП, так и экспериментальные исследования электронной структуры малых кластеров.

Второй, достаточно важный вопрос заключается в том, каким образом меняется энергия связи кластеров в зависимости от их размеров и пространственной структуры. Этот вопрос тесно связан с термодинамической устойчивостью кластеров и «фазовыми» превращениями их при различной степени диспергированности. Знание таких зависимостей позволило бы регулировать степень диспергирования вещества в зависимости от внешних условий, что является важным в различных областях химии. В рамках одноэлектронных методов на этот вопрос не удается получить ответа ввиду того, что расчет энергий связи требует учета энергии корреляции; это является весьма затруднительным вследствие необходимости использования сложных многодетерминантных волновых функций, требующих для своего вычисления чрезвычайно большого машинного времени. Однако в рамках теории функционала плотности удается ответить на второй вопрос, что обсуждено ниже на примере кластеров углерода, серы, фосфора, мышьяка и щелочных металлов.

Атомные кластеры удается получать в молекулярных пучках, а также в виде агрегатов в инертных матрицах [19]. На рис. 1 приведены кластеры фосфора и мышьяка, которые наблюдаются в газовой фазе при низких температурах. Последние имеют правильную тетраэдрическую структуру. Из атомов непреходных металлов наиболее уникальным в смысле способности давать кластерные соединения является бор. Наряду с полиэдрическими кластерами, состоящими из атомов бора и водо-

рода, существуют кластеры бора с бериллием, мышьяком, сурьмой и переходными металлами. Кластеры металлов получают либо в молекулярных пучках (до ионизационной камеры масс-спектрометра), либо конденсацией из газа на инертных подложках. Последний способ является наиболее перспективным для изучения свойств кластеров, в том числе и их реакционной способности.

Металлические кластеры, стабилизированные на окисных подложках, интенсивно изучаются исследователями в области поверхности твердого тела, топочимии и катализа.

Атомные кластеры могут существовать в виде стабильных образований не только на поверхности носителя, но могут быть стабилизированы и различными лигандами. Простейшими из них являются сольваты, где металлические кластеры стабилизированы за счет лигандного окружения молекул растворителя.

Второй обширный класс кластерных соединений составляют металлоорганические многоядерные комплексы, имеющие четко выраженную кластерную структуру центрального металлического ядра. Современный обзор проблемы металлической связи в такого рода кластерных соединениях опубликован недавно Коттоном с сотр. [20]. На рис. 2 приведены некоторые наиболее характерные многоядерные кластерные соединения переходных металлов. Согласно Коттону [20], по склонности переходных металлов образовывать связь металл—металл в кластерных соединениях их можно расположить в следующий ряд:  $\text{Mo} > \text{Rh} > \text{Cr}$ ,  $\text{Re} > \text{Tc}$ ,  $\text{Ru}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Nb} > \text{Fe}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Pd}$ ,  $\text{Os}$ ,  $\text{Ir}$ ,  $\text{Pt}$ .

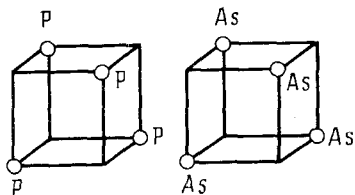


Рис. 1. Тетраэдрические кластеры фосфора и мышьяка

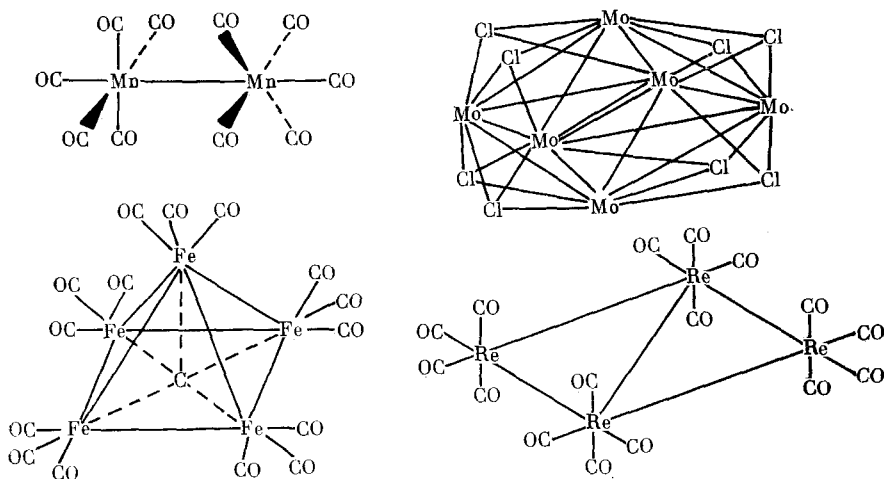


Рис. 2. Наиболее характерные многоядерные кластерные соединения [29]

Одним из способов классификации кластерных соединений переходных металлов является классификация по формальному состоянию окисления металла. В высоких состояниях окисления находятся галогениды металлов и сульфиды, например  $\text{Re}_3\text{Cl}_{12}^{3-}$  (состояние окисления металла равно +3),  $\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{PR}_3)_6^{2+}$  (состояние окисления металла +3),  $\text{Mo}_6\text{Cl}_{14}^{2-}$  (состояние окисления металла +2) и др. Имеются различные кластерные соединения с состоянием окисления +1:  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_6\text{Ni}_6 \cdot \{\text{HRh}[\text{P}(\text{OCH}_3)_3]_2\}_3$ ,  $[\text{CH}_3\text{Rh}-(1,5\text{-циклооктадиен})]_2$ ,  $\text{H}_6\text{Cu}_6(\text{PR}_3)_6$ . Формальное состояние окисления, равное нулю, наблюдается в обширном классе многоядерных карбониллов. Простые качественные теории связи в полиэдрических боранах [21] используются для расчетов некоторых классов многоядерных кластеров переходных металлов [22]. Однако эти теории оказываются полезными лишь для формальной систематизации

кластеров и не дают возможность предсказывать какие-либо их свойства. Такие работы можно рассматривать как некоторый стимул для более интенсивного теоретического и экспериментального исследования кластеров переходных металлов с целью создать теорию этого сложного и интересного класса химических соединений.

Из простых правил, которым подчиняются металлорганические соединения, можно отметить правило 18 электронов, т. е. максимальной устойчивостью обладают кластеры с полностью заполненной внешней электронной оболочкой [23].

Хотя из этого правила имеется немало исключений, оно полезно для объяснения особенностей геометрического строения сложных металлорганических соединений. Особенно это относится к кластерам переходных металлов, где простые соображения о гибридизации [24] или отталкивании электронных пар [25] практически бесполезны.

Стремлением к образованию 18-электронной оболочки можно объяснить многие необычные структурные характеристики карбонилы металлов. Структура биядерного карбонила кобальта  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  (рис. 3, а) объясняется с точки зрения образования 18-электронной конфигурации внешней оболочки. Мостиковые карбонильные группы образуют многоцентровые связи, при формальном рассмотрении они отдают по одному электрону на оболочку каждого атома кобальта. Диамагнетизм  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  свидетельствует об образовании связи  $\text{Co}-\text{Co}$ . Действительно, расстояние  $\text{Co}-\text{Co}$  составляет по данным рентгеноструктурных исследований всего 2,5 Å [26]. Интересно отметить, что в растворе с рассмотренной структурой сосуществует вторая структура этого соединения (см. рис. 3, б), где отсутствуют мостиковые СО-группы [26]; эта структура также удовлетворяет правилу 18 электронов. Гипотетическая структура  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , изображенная на рис. 3, в, не удовлетворяет правилу 18 электронов и, как будет показано ниже, оказывается крайне неустойчивой согласно расчетам методом функционала электронной плотности.

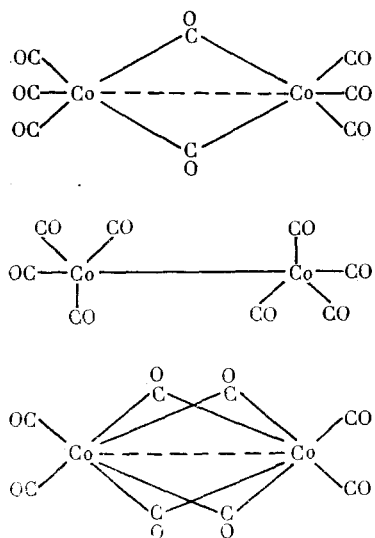


Рис. 3. Структуры биядерного карбонила кобальта [26]

Наряду с правилом 18 электронов, в последние годы используют аналогии в строении кластерных металлорганических соединений и органических полиэдрических молекул. Из этих аналогий вытекают принцип изообальности Гоффмана и правила счета скелетных электронов. Поскольку этим вопросам посвящен обстоятельный обзор [27], мы не будем останавливаться на них. Третьим типом кластерных соединений (в нашей терминологии) являются неклассические элементоорганические соединения типа многогранников и *нидо*-кластеров. Даже для молекул, построенных только из атомов углерода и водорода, наряду с классическими структурами были обнаружены в большом многообразии неклассические структуры, имеющие вид многогранников (призм, кубан, конгрессан). В 1973 г. Бочвар и Гальперн с помощью полуэмпирических квантовохимических расчетов [28] показали, что могут существовать и более сложные полиэдрические углеродные кластеры: карбододекаэдр  $\text{C}_{20}$ , составленный из 12 пятиугольников, и карбо-*s*-икосаэдр  $\text{C}_{60}$ , поверхность которого образована особым образом чередующимися пяти- и шестиугольниками. В этих структурах атомы углерода можно соединить двойными связями. Такие кластерные образования следует рассматри-

## Полиэдрические кластеры бора

$N_a$	Бораны	Гетеробораны	$N_z$	Полиэдр
4	$B_4Cl_4$	—	8	тетраэдр
5	$B_5H_5^{2-}$	$B_3C_2H_5$	12	тригональная бипирамида
5	$B_5H_5^{4-}$	—	14	квадратная пирамида
6	$B_6H_6^{2-}$	$B_4C_2H_6$	14	октаэдр
6	$B_6H_6^{6-}$	—	18	тригональная призма
7	$B_7H_7^{2-}$	$B_5C_2H_7$	16	пентагональная бипирамида
7	$B_7H_7^{2-}$	—	16	одношапочный октаэдр
8	$B_8H_8^{2-}$	$B_6C_2H_8$	18	додекаэдр
8	$B_8H_8^{2-}$	—	18	квадратная антипризма
8	$B_8H_8^{2-}$	—	18	двухшапочная тригональная призма
9	$B_9H_9^{2-}$	$B_7C_2H_9$	20	трехшапочная тригональная призма
9	$B_9H_9^{2-}$	—	20	одношапочная квадратная антипризма
9	$B_9H_9^{4-}$	—	22	одношапочная квадратная антипризма
10	$B_{10}H_{10}^{2-}$	$B_8C_2H_{10}$	22	двухшапочная квадратная антипризма
10	$B_{10}H_{10}^{2-}$	$B_9H_9S$	22	двухшапочная квадратная антипризма
12	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{10}C_2H_{10}$	26	икосаэдр
12	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$B_{11}PH_{12}$	26	икосаэдр
12	$B_{12}H_{12}^{2-}$	—	26	кубоктаэдр

Обозначения:  $N_a$  — число входящих в кластер атомов,  $N_z$  — число остовных электронов.

вать как новые аллотропные модификации углерода, которые, в отличие от известных графита, алмаза и карбина, мономерны. Сложные многогранники, состоящие целиком из углеродных и водородных или только из углеродных атомов, пока не получены.

Широкие перспективы в области структурной химии полиэдрических соединений открылись после получения карборанов, скелет которых образуют атомы углерода и бора. В табл. 1 [29, 30] приведены типичные кластеры бора. Получено множество металлоорганических комплексов переходных металлов на основе карборана как лиганда [31].

Хотя в настоящее время проводятся неэмпирические расчеты кластеров методом МО ЛКАО ССП [2], вряд ли этот метод теоретического исследования кластеров следует считать перспективным. Одна из причин этого состоит в том, что расчеты наиболее интересных с точки зрения химии кластерных соединений лежат далеко за пределами возможности упомянутого выше метода.

Для расчета стабильности кластеров необходимо исходить из методов, в которых энергия электронной корреляции учитывается достаточно полно [32]. В рамках обычных неэмпирических методов квантовой химии это сделать весьма затруднительно, поскольку даже расчет двух-атомных молекул методом конфигурационного взаимодействия — весьма трудоемкая задача. В этом плане представляется перспективным изучение кластеров в рамках теории функционала электронной плотности, которая успешно применяется для решения некоторых физических задач [6, 14, 15, 33—40]. Эта теория исходит из квантово-статистического рассмотрения электронной жидкости, в которой «плавают» атомные ядра. Энергия основного состояния системы, состоящей из  $N$  электронов и  $M$  ядер с зарядами  $z_1, z_2, \dots, z_M$ , представляется в виде следующего функционала электронной плотности  $\rho(r)$  [6]:

$$E[\rho] = - \sum_{\alpha=1}^M z_{\alpha} \int \rho(r) |r - R_{\alpha}|^{-1} d\tau + \\ + \frac{1}{2} \iint \rho(r_1) \rho(r_2) |r_1 - r_2|^{-1} d\tau_1 d\tau_2 + \sum_{\alpha < \beta}^M \sum_{\alpha < \beta}^M z_{\alpha} z_{\beta} |R_{\alpha} - R_{\beta}|^{-1} + G[\rho] \quad (1)$$

где  $r_i$  — вектор, соответствующий положению  $i$ -го электрона;  $R_{\alpha}$  — векторы, соответствующие положениям атомных ядер в трехмерном декартовом пространстве;  $d\tau_i = dx_i dy_i dz_i$ . Функционал  $G[\rho]$  пока еще не получен

в явном виде. Однако формально он имеет следующий вид:

$$G[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{W} | \Psi \rangle - \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2)$$

где  $\hat{T}$  — оператор кинетической энергии,  $\hat{W}$  — оператор межэлектронного взаимодействия,  $\Psi$  — многоэлектронная волновая функция. Функционал  $G[\rho]$  включает в себя кинетическую  $G_i[\rho]$  и обменно-корреляционную  $G_e[\rho]$  энергии:

$$G[\rho] = G_i[\rho] + G_e[\rho] \quad (3)$$

Для  $G_i[\rho]$  и  $G_e[\rho]$  найдены приближенные выражения, которые содержат несколько слагаемых, зависящих от производных электронной плотности по координатам  $x, y, z$ , и на примерах оценены величины отдельных вкладов [38—46]. Анализ показывает, что для потенциальной энергии с помощью таких выражений можно получить значения обменно-корреляционной энергии, близкие к истинным. В случае кинетической энергии показано, что энергетические вклады в зависимости от номера члена ряда градиентного разложения убывают недостаточно быстро, так что основные неточности метода функционала электронной плотности связаны с приближенным видом кинетической энергии [46]. Для достаточно ковалентных систем рекомендован способ определения кинетической энергии из теоремы вириала (вириально-статистическое приближение) [47—53].

Рассмотрим вопрос о том, какие имеются преимущества у метода функционала электронной плотности по сравнению с методами МО ЛКАО. Во-первых, существование прямой функциональной связи между энергией системы и электронной плотностью дает возможность построения новых и простых моделей химической связи, что было продемонстрировано в работах [47—53]. Во-вторых, в теории функционала плотности задача  $3N$ -переменных, где  $N$  — число электронов, заменяется задачей трех переменных. Это обусловлено тем, что обменно-корреляционная энергия записывается в виде функционала электронной плотности системы. Развитие теории функционала плотности стало в последние годы еще более актуальным в связи с разработкой методов экспериментального определения электронной плотности веществ [54]. Уже проводятся работы по расчету различных энергетических характеристик кристаллов на основании экспериментально полученных значений электронных плотностей или даже рентгеновских рефлексов [55, 56]. При расчетах широко используется теория функционала электронной плотности.

В связи с отсутствием точного выражения для зависимости функционала кинетической энергии от электронной плотности  $G_i[\rho]$  в теории функционала плотности развилось целое направление методов типа  $X_\alpha$  [9, 57—61]. В этих методах функционал  $G_i[\rho]$  записывается в виде его квантовомеханического аналога, так что кинетическая энергия равна

$$T = \frac{1}{2} \sum_i \int \nabla \varphi_i^* \nabla \varphi_i d\tau \quad (4)$$

где  $\varphi_i$  — одночастичные волновые функции и суммирование производится по всем заполненным спин-орбиталям. Для спин-поляризованных систем полную энергию в этом случае можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} E[\varphi_{i\alpha}, \varphi_{i\beta}] = & - \sum_{\alpha=1}^M z_\alpha \int \rho(\mathbf{r}) |\mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha|^{-1} d\tau + \\ & + \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^{-1} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \sum_{\alpha < \beta}^M \sum_{\alpha < \beta}^M z_\alpha z_\beta |\mathbf{R}_\alpha - \\ & - \mathbf{R}_\beta|^{-1} + \frac{1}{2} \sum_i^{k_\alpha} \int \nabla \varphi_{i\alpha}^* \nabla \varphi_{i\alpha} d\tau + \frac{1}{2} \sum_i^{k_\beta} \int \nabla \varphi_{i\beta}^* \nabla \varphi_{i\beta} d\tau + G_v[\rho_\alpha, \rho_\beta] \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\rho_\alpha$  и  $\rho_\beta$  — электронные плотности, создаваемые электронами со спи-

нами  $\alpha$  и  $\beta$  соответственно, причем.

$$\rho_{\sigma} = \sum_i^{k_{\sigma}} \varphi_{i\sigma}^* \varphi_{i\sigma} \quad (6)$$

Здесь  $\varphi_{i\sigma}$  — волновая функция спин-орбитали для спина  $\sigma$ ,  $k_{\sigma}$  — число заполненных орбиталей для спина  $\sigma$ . Варьируя энергию по  $\varphi_{i\sigma}$ , получаем уравнение типа Хартри — Фока с учетом обменно-корреляционной энергии, обусловленной функционалом  $G_{\sigma}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]$ :

$$\left[ -\frac{1}{2} \Delta - \sum_{\alpha} z_{\alpha} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|^{-1} + \int \rho(\mathbf{r}') |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^{-1} d\mathbf{r}' + \right. \\ \left. + \frac{\delta G[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]}{\delta \rho_{\sigma}} \right] \varphi_{k\sigma} = \varepsilon_{k\sigma} \varphi_{k\sigma} \quad (7)$$

Выражение для обменно-корреляционного потенциала

$$V_{ex,c}[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}] = \frac{\delta G[\rho_{\alpha}, \rho_{\beta}]}{\delta \rho_{\sigma}} \quad (8)$$

в различных вариантах этого метода имеет различный вид. Например, в приближении  $X_{\alpha}$  используется такое выражение:

$$V_{X_{\alpha}} = \frac{9\alpha}{2} \left[ \frac{3}{4\pi} \rho(\mathbf{r}) \right]^{1/4} \quad (9)$$

Достоинства и недостатки потенциала (9) в методе  $X_{\alpha}$ РВ в приложении к расчетам кластеров, хемосорбции и катализа неоднократно обсуждались в литературе [57—59]. Хотя известные успехи метода  $X_{\alpha}$ РВ в расчете кластеров обнадеживают, однако трудности, обусловленные произволом в выборе радиусов атомных сфер, а также трудности в интерпретации результатов вызывают некоторый скептицизм [62]. Другие варианты методов типа  $X_{\alpha}$  — метод дискретного варьирования [10—12] и метод ЛПС [13, 14, 16] — свободны от недостатков метода  $X_{\alpha}$ РВ. Значительным достоинством последних является возможность использования любой системы базисных функций, в том числе атомных, что сближает эти методы с МО ЛКАО ССП.

Ниже будут приведены некоторые примеры использования простых вариантов теории функционала электронной плотности для расчета энергетических характеристик кластеров, а также рассмотрен вопрос об изменении энергий связи гомоатомных кластеров в зависимости от их размеров и пространственной структуры.

## II. ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМНЫХ КЛАСТЕРОВ

В обзоре [2] дана хорошая подборка теоретических работ по расчету электронной структуры кластеров металлов (в основном полуэмпирическими методами РМХ, ППДП и др.). Рассмотрены следующие группы:

а) щелочные металлы ( $\text{Li}_2, \text{Li}_3, \text{Li}_4, \text{Li}_5, \text{Li}_6, \text{Li}_7, \text{Li}_8, \text{Li}_9, \text{Li}_{10}, \text{Li}_{13}, \text{Na}_2, \text{Na}_3, \text{Na}_4, \text{Na}_8, \text{K}_2, \text{K}_3$ );

б) щелочноземельные металлы ( $\text{Be}_2, \text{Be}_4, \text{Mg}_2, \text{Ca}_2, \text{Sr}_2, \text{Ba}_2$ );

в) металлы группы алюминия ( $\text{Al}_2, \text{Al}_5, \text{Al}_6, \text{Al}_{13}, \text{Al}_{19}, \text{Al}_{25}, \text{Al}_{43}, \text{Al}_{59}, \text{Ga}_2, \text{In}_2, \text{Tl}_2$ );

г) тяжелые элементы ( $\text{Sn}_2, \text{Pb}_2, \text{Bi}_2$ );

д) благородные металлы и металлы IIб группы ( $\text{Cu}_2, \text{Cu}_3, \text{Cu}_4, \text{Cu}_5, \text{Cu}_6, \text{Cu}_8, \text{Cu}_9, \text{Cu}_{10}, \text{Cu}_{13}, \text{Cu}_{16}, \text{Cu}_{19}, \text{Cu}_{31}, \text{Cu}_{39}, \text{Cu}_{43}, \text{Ag}_2, \text{Ag}_6, \text{Ag}_7, \text{Ag}_8, \text{Ag}_{10}, \text{Ag}_{13}, \text{Ag}_{19}, \text{Ag}_{43}, \text{Ag}_{55}, \text{Au}_2, \text{Au}_6^{2+}, \text{Au}_9^{3+}, \text{Au}_{11}^{3+}, \text{Zn}_2, \text{Cd}_2, \text{Cd}_{28}$ );

е) переходные металлы ( $\text{Ti}_2, \text{Ti}_3, \text{Ti}_4, \text{Ti}_5, \text{Ti}_6, \text{V}_2, \text{Cr}_2, \text{Cr}_3, \text{Cr}_4, \text{Cr}_5, \text{Cr}_6, \text{Mn}_2, \text{Mn}_{13}, \text{Fe}_2, \text{Fe}_3, \text{Fe}_4, \text{Fe}_5, \text{Fe}_6, \text{Fe}_9, \text{Fe}_{15}, \text{Co}_2, \text{Ni}_2, \text{Ni}_3, \text{Ni}_4, \text{Ni}_5, \text{Ni}_6, \text{Ni}_9, \text{Ni}_{13}, \text{Ni}_{14}, \text{Pd}_2, \text{Pd}_{12}, \text{Pd}_{19}, \text{W}_9, \text{Pt}_{13}$ ).

атомами кластерами, в [2] даны результаты расчетов (в основном полуэмпирическими методами) биметаллических гетероатомных кластеров и кластеров на подложке.

В работе [63] для изучения кластеров использован простой неэмпирический вариант теории функционала плотности — вариально-статистическое приближение. В этом приближении кинетическая энергия определяется из соотношения теоремы вириала при равновесных межатомных расстояниях в кластере:

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} V[\rho] \quad (10)$$

Тогда полная энергия определяется следующей формулой:

$$E[\rho] = \frac{1}{2} V[\rho] \quad (11)$$

В качестве приближения электронной плотности для гомоатомных систем здесь выбрана сумма атомных плотностей

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad (12)$$

где  $\rho_{\alpha}(\mathbf{r})$  — хартри-фоковские электронные плотности соответствующих атомов  $\alpha$  в свободном состоянии. В простой статистической теории (урав-

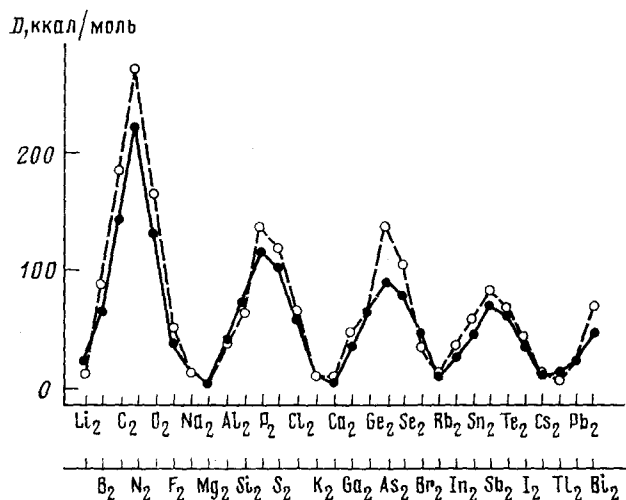


Рис. 4. Сопоставление экспериментальных (сплошная линия) и вычисленных (пунктир) значений энергий связи двухатомных гомоядерных молекул непереходных элементов [63]

нение ТФД) соотношение (12) для электронной плотности в гомоатомной молекуле является достаточно строгим, что отмечалось в работах Фирсова [64] и (позднее) Слетера [65]. Слестер отмечает, что практика  $X_{\alpha}$ -расчетов показывает, что выражение (12) для плотности гомоатомных молекул является достаточно хорошим приближением. Анализ неэмпирических расчетов [66, 67] также показывает, что при образовании гомоатомных молекул из атомов не происходит существенного перераспределения электронной плотности (исключение составляет молекула  $H_2$ ).

На рис. 4 сопоставлены значения энергии связи гомоядерных двухатомных молекул, составленных из атомов непереходных элементов от  $Li_2$  до  $Bi_2$ , вычисленные в вариально-статистическом приближении, с экспериментальными значениями [68]. Для расчета использованы атомные электронные плотности основного состояния в одноэкспоненциальном базисе слетеровского типа. При вычислении энергий связи не использовано никаких подгоночных параметров и учитывались все элек-



тронные оболочки атомов,— как валентные, так и остовные. Расстояния между атомами в двухатомных молекулах взяты равными экспериментальным значениям [68]. В тех случаях, когда данные об экспериментальных межатомных расстояниях отсутствовали, они были оценены по формуле

$$R, \text{ \AA} = 0,3500 + 1,6072 r_{\text{м}} \quad (13)$$

где  $r_{\text{м}}$ — атомные радиусы элементов (см. [69, 70]).

Наблюдается четкое качественное соответствие результатов расчетов и экспериментальных данных. Следует отметить, что неэмпирический метод МО ЛКАО ССП, в незначительной степени учитывающий энергию электронной корреляции, не дает даже качественно правильной картины изменения энергий связи. В частности, для молекулы фтора расчет МО ЛКАО ССП не дает даже положительной величины энергии связи. На рис. 5 аналогичные зависимости приведены для двухатомных газовых молекул переходных металлов IV периода [71].

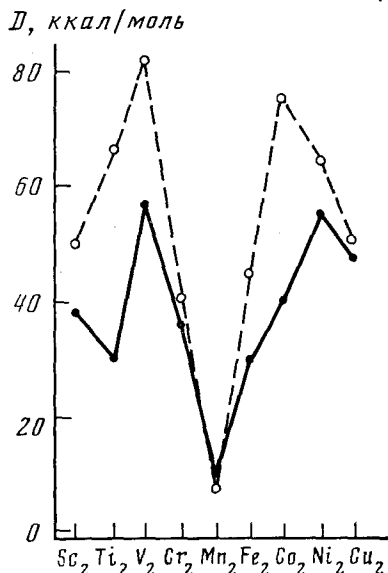


Рис. 5

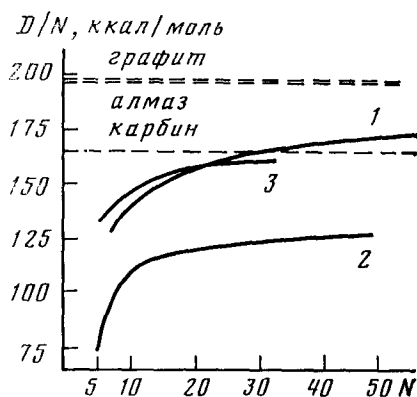


Рис. 6

Рис. 5. Сопоставление экспериментальных (сплошная линия) и вычисленных (пунктир) значений энергий связей двухатомных гомоядерных молекул элементов IV периода таблицы Д. И. Менделеева [71]

Рис. 6. Зависимости энергий связи на один атом от размеров кластеров углерода (1 — графит, 2 — алмаз, 3 — карбин) [63]

В работе [63] описанный выше метод использован для расчета энергий связи молекул серы в газовой фазе разной степени полимерности. Рассмотрены кластеры состава  $S_4$ ,  $S_5$ ,  $S_6$ ,  $S_7$ ,  $S_8$ ,  $S_9$ ,  $S_{10}$ ,  $S_{14}$  и  $S_{18}$ . Геометрические параметры, использованные при вычислениях, взяты из теоретического расчета по методу молекулярной динамики [72]. Такой выбор геометрии молекул обусловлен тем, что экспериментальные исследования структур  $S_N$  выполнены лишь для небольшого класса соединений и результаты их часто противоречивы. В табл. 2 сопоставлены вычисленные значения энергий связи в пересчете на один атом серы для различных молекул и имеющиеся экспериментальные данные. Расчеты показали, что наиболее стабильной конфигурацией является кластер  $S_8$  в форме кольца. Известно, что термодинамически устойчивой является орторомбическая кристаллическая сера, в которой «состыкованы» слои циклических молекул  $S_8$  [73]. В этой же табл. 2 даны результаты расчетов двухатомных молекул и тетраэдрических кластеров фосфора и мышьяка (см. рис. 1) [63]; вычисленные значения энергии связи в пересчете на один атом сопоставлены с экспериментальными [68]. Расчет в согласии

Сопоставление вычисленных и экспериментальных значений энергий связи ( $D$ ) молекул серы, фосфора и мышьяка \*

Система	$D_{\text{теор}}/N$ , ккал/моль	$D_{\text{эксп}}/N$ , ккал/моль	Система	$D_{\text{теор}}/N$ , ккал/моль	$D_{\text{эксп}}/N$ , ккал/моль
$S_4$	66,2	55,94	$S_{10}$	75,1	—
$S_5$	71,6	60,43	$S_{11}$	74,0	—
$S_6$	72,2	61,60	$S_{18}$	73,8	—
$S_7(Cs)$	73,7	61,78	$P_2$	67,2	58,0
$S_7(C_2)$	74,8	—	$P_4$	83,5	71,9
$S_8$	85,3	62,62	$As_2$	57,6	45,5
$S_9$	71,8	—	$As_4$	73,7	63,3

\* Здесь и далее  $D/N$  — значение энергии связи в расчете на один атом.

с экспериментом показывает, что тетраэдрические кластеры  $P_4$  и  $As_4$  являются при низких температурах более устойчивыми, чем двухатомные молекулы.

Ранее были известны две аллотропные формы углерода — графит и алмаз, для которых существуют еще подмодификации, связанные с изменением дальнего порядка. В 1978 г. Коршак с соавт. [74] открыли карбин — третью форму существования углерода в виде нитевидных полимеров, составленных из одних атомов углерода. Квантовохимическое изучение характера связи в карбине проводилось в ряде работ (см., например, [75]). Показано, что связи в карбине могут альтернировать. В работе [63] проведены расчеты кластеров углерода для трех аллотропных форм — графита, алмаза и  $\alpha$ -карбина. На рис. 6 приведены вычисленные зависимости энергии связи на один атом углерода от размеров кластеров углерода. Горизонтальными линиями показаны соответствующие значения энергий связи для кристаллов, полученные в тех же приближениях, в каких проводились расчеты кластеров [76]. Из рис. 6 видно, что вычисленный ряд стабильности для трех аллотропных форм кристаллов качественно согласуется с экспериментом: графит > алмаз > карбин. Если рассмотреть кластеры углерода с числом атомов меньше 20, то порядок стабильности иной, чем для кристаллов: карбин > графит > алмаз. При числе атомов в кластере больше 20 происходит изменение этого порядка — пересечение кривых 1 и 3 (графит, карбин, алмаз). Из этих расчетов видно, что в зависимости от размеров кластеров меняется энергетические соотношения между различными модификациями. На основе анализа кривых для кластеров  $C_N$  при  $N \leq 50$  и данных для кристаллов можно допустить, что при некоторых конечных размерах кластеров должно существовать пересечение кривых 2 и 3, соответствующих алмазу и карбину. На основании этого можно заключить, что молекула карбина термодинамически устойчива лишь при конечной длине цепи. При дальнейшем увеличении размеров он должен перейти в более устойчивую форму, например в структуру со сшивками полимерных цепей.

В работе [77] предложены некоторые гипотетические углеродные системы, которые образуются в результате возникновения регулярных сшивок между цепочечными углеродными макромолекулами, имеющими винтовые оси симметрии четвертого порядка. В одной из гипотетических структур (I) каждая цепочка окружена четырьмя цепочками той же хиральности (группа симметрии  $I4_32$ , длины всех связей одинаковы), а в другой (II) каждая цепочка окружена четырьмя цепочками противоположной хиральности (группа симметрии  $I4\bar{m}2$ , геометрия описывается в терминах двух параметров:  $r_1$  — длина связи между соседними атомами в разных цепочках и  $r_2$  — длина связи между соседними атомами в одной цепочке, причем  $r_1 < r_2$ ).

В работе [78] проведены расчеты энергий связи для шести кристаллических модификаций углерода: графита, алмаза,  $\alpha$ -карбина,  $\beta$ -карби-

ТАБЛИЦА 3

Относительные энергии  
( $\Delta E$ ) различных форм углерода [78]

Модификация	$\Delta E$ , ккал/моль	Модификация	$\Delta E$ , ккал/моль
Графит	0,0	(II)	32,5
Алмаз	1,5	$\beta$ -Карбин	33,0
(I)	7,4	$\alpha$ -Карбин	32,8

на и двух гипотетических систем (I) и (II). Результаты этих расчетов приведены в табл. 3. Видно, что гипотетическая модификация (I) много устойчивее структур карбина ( $\alpha$  и  $\beta$ ).

Различное поведение энергии связи кластеров углерода в зависимости от их размеров для различных аллотропных форм обусловлено в

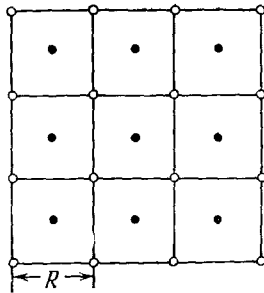


Рис. 7

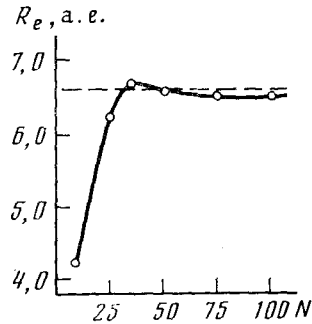


Рис. 8

Рис. 7. Геометрическая структура кластеров лития [81]

Рис. 8. Зависимость равновесного расстояния Li—Li в кластерах  $Li_N$  от  $N$  [81]

Рис. 9. Зависимость энергии связи на один атом от размеров кластеров лития [81]

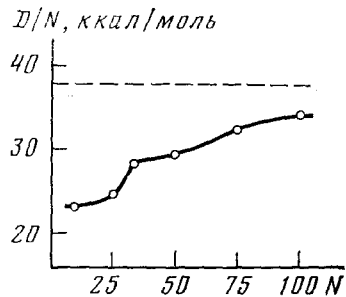


Рис. 9

первую очередь различной степенью ненасыщенности связей в кластерах. Алмаз является трехмерным кристаллом, графит близок к двумерному, а карбин — к одномерному.

Основной вывод, который можно сделать из расчетов кластеров углерода, состоит в следующем: энергии «фазовых» превращений кластеров углерода существенно зависят от их размеров, меняясь при этом не только по абсолютной величине, но и по знаку. Возникает вопрос о том, до каких размеров кластера можно говорить об изменении его агрегатного состояния или фазового перехода. Машинные эксперименты, проведенные для систем с потенциалом взаимодействия Леннард-Джонса, показывают, что фазовые переходы наблюдаются для кластеров, состоящих из десятка частиц [79].

Наиболее подробно изучены зависимости энергий связи от размеров кластеров для щелочных металлов, особенно лития. В работе [80] на основании неэмпирических расчетов предложена схема, описывающая рост кристалла лития. Следует отметить, что рассчитанные в [80] значения энергии связи на один атом для наиболее энергетически выгодных структур монотонно возрастают при малых размерах кластеров ( $N \leq 5$ ),

ТАБЛИЦА 4

## Результаты расчетов кристаллов щелочных металлов [76]

Металл	Структура	$-E_{\text{теор. ат. ед.}}$	$D_{\text{теор. ккал/моль}}$	$D_{\text{эксп. ккал/моль}}$
Li	гекс.	7,4120	47,9	—
Li	ОЦК	7,4114	47,5	37,7
Li	ГЦК	7,4119	47,8	—
Na	ОЦК	158,4455	30,4	25,8
Na	ГЦК	158,4460	30,7	—
K	ОЦК	581,8500	31,3	21,5
Rb	ОЦК	2830,9763	22,6	19,6

Обозначения:  $E$  — полная энергия кристалла, гекс. — гексагональная решетка, ОЦК — объемно-центрированная кубическая решетка, ГЦК — гранецентрированная кубическая решетка.

а затем остаются примерно постоянными и равными 9—12 ккал/моль (при изменении  $N$  от 5 до 13).

В работе [81] в рамках метода градиентного разложения энергии изучено изменение равновесных расстояний и энергий связи на один атом для кластеров вида  $\text{Li}_N$  при  $N$ , меняющемся от 9 до 100. Это, видимо, самые большие кластеры, которые рассчитывались теоретически (не считая кластеров систем с простым потенциалом взаимодействия, типа потенциала Леннарда-Джонса). Следует отметить, что в работе [81], в отличие от [80], расчеты выполнялись при фиксированной пространственной симметрии кластеров. На рис. 7 изображена геометрическая структура кластеров лития для объемно-центрированной кубической решетки, использованная в энергетических расчетах кластеров [81]. Кластер строится из двух типов слоев: слой типа  $L_1$  обозначен жирными точками и содержит 9 атомов лития и слой типа  $L_2$  обозначен кружками и содержит 16 атомов лития. Расстояние между слоями равно  $R/2$ , где  $R$  соответствует ближайшему расстоянию  $\text{Li}-\text{Li}$  в пределах одного слоя. Кластер  $\text{Li}_{59}$ , к примеру, состоит из четырех слоев:  $L_1 L_2 L_1 L_2$ .

Энергия кластеров  $\text{Li}_N$  оптимизировалась для каждого кластера по расстоянию  $R$ . На рис. 8 приведена вычисленная зависимость равновесного расстояния  $R_e$  (в а. е.) в кластерах  $\text{Li}_N$  от  $N$  для объемно-центрированной кубической структуры. Пунктирная линия соответствует экспериментальному значению равновесного расстояния  $R_e$  для кристалла лития с объемно-центрированной кубической решеткой. Из рис. 8 видно, что для малых  $N$  наблюдается сильная зависимость  $R_e$  от размеров кластеров. Для кластеров, содержащих более 34 атомов лития, зависимость  $R_e$  от  $N$  практически отсутствует. На рис. 9 приведена зависимость энергии связи на один атом от размеров кластеров  $\text{Li}_N$ . Приведенная кривая более пологая, чем  $R_e(N)$ , и достаточно хорошо приближается к соответствующему экспериментальному значению для кристалла, которое приведено в табл. 4 [76]. Вычисленные значения энергий связи сопоставлены с имеющимися экспериментальными значениями [68]. Расчеты кластеров  $\text{Li}_{50}$  [81] в объемно- и гранецентрированной структурах показали, что последняя структура более выгодна по энергии, причем различие в энергии составляет 1,8 ккал/моль. Для сравнения можно отметить, что соответствующая разница для кристаллов равна 0,3 ккал/моль (см. табл. 4) [76], экспериментальное значение этой разницы составляет 0,49 ккал/моль [82]. Следовательно, в кластерах лития энергия «фазового» превращения гцк  $\rightarrow$  оцк уменьшается с увеличением кластера, но не меняет знака (в противоположность превращениям в системе углерода: графит — алмаз — карбин).

### III. СТАБИЛЬНОСТЬ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ

Работ по расчету электронных свойств металлоорганических многоядерных кластеров пока опубликовано мало. В литературе встречаются лишь расчеты отдельных кластерных соединений. Наиболее общим воп-

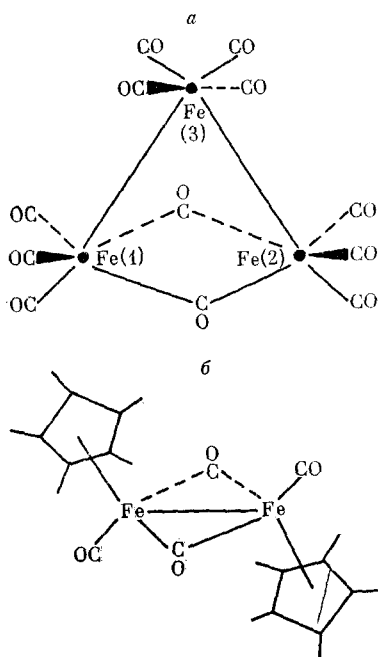


Рис. 10

Рис. 10. Структуры кластеров  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (а),  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  (б) [84]

Рис. 11. Структура кластера  $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$  [86]

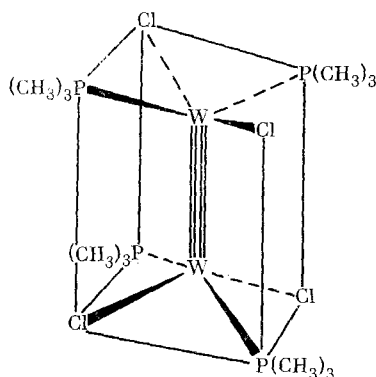


Рис. 11

росом для металлоорганических кластеров является вопрос о характере связи металл — металл, что обсуждалось в ряде обзоров (см., например, [20]). При анализе величин межатомных расстояний металл — металл в гомополиметаллических  $\pi$ -комплексах [83] привлекает внимание то обстоятельство, что наиболее короткие расстояния наблюдаются в тех комплексах, где присутствуют мостиковые лиганды. Однако некоторые расчеты показывают, что именно в соединениях такого типа отсутствует связь металл — металл и кластер стабилизирован за счет взаимодействий через мостики. Так, в работе [84] проведены неэмпирические расчеты двух кластерных комплексов  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  и  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ . На рис. 10 изображены схематически структуры этих кластеров. В комплексе  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (рис. 10, а) атомы Fe(1) и Fe(2) соединены через две мостиковые CO-группы. Анализ заполненных молекулярных орбиталей (МО) показывает, что отсутствуют МО, в которых осуществлена связь между  $d$ -орбиталями атомов Fe. Аналогичная картина наблюдается для комплексов  $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , показанного на рис. 10, б. Таким образом, несмотря на короткие межатомные расстояния  $\text{M}—\text{M}$ , в указанных комплексах отсутствует прямое взаимодействие между атомами металлов.

Расчеты биядерного комплекса никеля  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Ni})_2\text{C}_2\text{H}_2$  подтверждают существование однократной  $\sigma$ -связи между атомами никеля. В недавней работе [86] проведены расчеты методом  $X_\alpha$  РВ комплексов  $\text{M}_2\text{Cl}_4(\text{PR}_3)_4$ ,  $\text{M}=\text{Mo}$  и  $\text{W}$  (рис. 11). Расчеты показали, что в этих комплексах связь  $\text{M}—\text{M}$  является четырехкратной и связывающие молекулярные орбитали имеют  $\sigma$ -,  $\pi$ - и  $\delta$ -характер. Вычисленные в [86] значения энергии электронных переходов полностью подтверждаются экспериментом (фотоэлектронная спектроскопия). Таким образом, в кластерных соединениях переходных металлов кратности связей  $\text{M}—\text{M}$  могут меняться от нуля до четырех.

Изучение кластера  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  различными физическими методами (ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ) [26] показало, что в различных условиях это соединение обладает различной структурой. Твердая фаза  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , согласно данным рентгеноструктурного анализа [26], обладает структурой с двумя мостиковыми связями  $\text{C}=\text{O}$  (см. рис. 3, а). В растворе наряду с этой формой (I) сосуществует форма (II) (рис. 3, б), причем в зависимости от температуры соотношение этих

Некоторые характеристики кластеров переходных металлов

Геометрия	$N$	$n_v$	$n_k$	Кластер
Мономер	1	0	9	$Ni(CO)_4$
Димер	2	1	17	$Fe_2(CO)_9$
Тример	3	3	24	$Os_3(CO)_{12}$
Тетраэдр	4	6	30	$Rh_4(CO)_{12}$
«Бабочка»	4	5	31	$Re_4(CO)_{16}^{2-}$
Плоский квадрат	4	4	32	$Pt_4(O_2CCH_3)_8$
Тригональная бипирамида	5	9	36	$Os_5(CO)_{16}$
Квадратная пирамида	5	8	37	$Fe_5(CO)_{15}C$
Двухшапочный тетраэдр	6	12	42	$Os_6(CO)_{18}$
Октаэдр	6	11	43	$Ru_6(CO)_{17}C$
Одношапочная квадратная пирамида	6	11	43	$Os_6(CO)_{18}H_2$
Разделенный по углу битетраэдр	6	11	43	—
Пентагональная пирамида	6	10	44	—
Тригональная призма	6	9	45	$Rh_6(CO)_{15}C^{3-}$
Одношапочный октаэдр	7	14	49	$Rh_7(CO)_{16}^{3-}$
Одношапочная тригональная призма	7	12	51	—
Двухшапочный октаэдр	8	17	55	—
Квадратная антипризма	8	15	57	$Co_8(CO)_{18}C^{2-}$
Двухшапочная тригональная призма	8	15	57	—
Куб	8	12	60	$Ni_8(PC_6H_5)_6(CO)_8$
Трехшапочный октаэдр	9	18	63	—
Трехшапочная тригональная призма	9	17	64	—
Одношапочная квадратная антипризма	9	16	65	—
Одношапочный куб	9	15	66	—
Двухшапочный куб	10	19	71	—
Двухшапочная квадратная антипризма	10	19	71	—
Трехшапочная тригональная бипирамида	12	28	80	—
Икосаэдр	12	23	85	—
Трехшапочная гексагональная бипирамида	13	32	85	$Rh_{13}(CO)_{24}H_3^{2-}$
Гранецентрированный куб	14	36	90	—

Обозначения:  $N$  — число атомов в кластере,  $n_v$  — число вакантных орбиталей,  $n_k$  — число кластерных орбиталей связи.

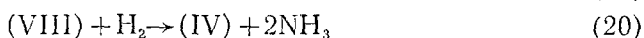
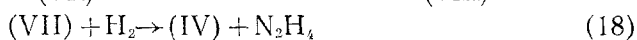
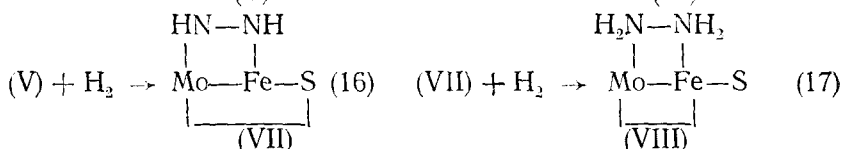
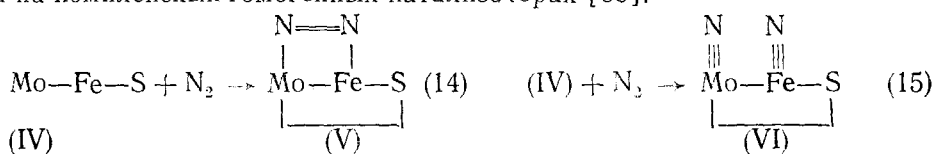
форм меняется. Если при низких температурах преобладает форма (I), то при комнатной температуре концентрация формы (II) составляет ~50%. В работе [71] приведены расчеты энергий атомизации трех структур биядерного карбонила кобальта. Структура (III), изображенная на рис. 3, в, является гипотетической, и никаких указаний на ее существование не получено. Расчеты показали, что стабильность падает в ряду структур: (I) > (II) > (III). Структура (III) оказалась самой энергетически невыгодной и вряд ли существует. Как отмечалось выше, для нее правило 18 электронов также не выполняется. На легкость взаимных переходов структур (I) и (II) указывают чисто химические исследования. При изучении реакции обмена CO-групп оказывается, что все восемь CO-групп комплекса легко обмениваются. Видимо, в ходе реакции обмена устанавливается равновесие между (I) и (II) формами биядерного карбонила кобальта [26].

Если для  $Co_2(CO)_8$  наиболее энергетически выгодная структура обладает мостиковыми связями, то в случае биядерных карбониллов марганца и технеция наблюдается прямая связь M—M. В рамках вириально-статистического приближения [48, 49] оценены энергии связи M—M в биядерных кластерах  $Mn_2(CO)_{10}$  и  $Tc_2(CO)_{10}$  [87]: получены значения 52 и 100 ккал/моль для  $Mn_2(CO)_{10}$  и  $Tc_2(CO)_{10}$  соответственно, что примерно вдвое превышает экспериментальные значения. Такое завышение энергии связи при расчетах связано, видимо, с тем, что не была учтена релаксация связей, остающихся после разрыва металлической связи. И в расчете, и в эксперименте оказывается, что прочности связей увеличиваются при переходе к более тяжелым элементам в периодической таблице. Это общее явление, обусловленное увеличением степени перекрывания атомных орбиталей более тяжелых элементов, и этим объясня-

ется повышенная способность тяжелых переходных металлов давать многоядерные карбонильные комплексы.

Относительно зависимости способности к образованию кластерных соединений от природы металла пока нет количественных теорий. Однако качественные аспекты обсуждены в работе [22] и основаны на расчетах РМХ. Молекулярные орбитали кластера, образованного переходными металлами, могут быть разбиты на два класса: вакантные разрыхляющие (ВРО) и кластерные валентные орбитали (КВО). Только КВО являются подходящими по энергии для присоединения лигандов и обеспечения устойчивости металлического каркаса кластера. В табл. 5 [22] приведены некоторые характеристики кластеров переходных металлов; там же приведены примеры устойчивых кластеров, соответствующих заданным значениям  $N$ , геометрии и числу валентных электронов  $n_k$  на кластерных валентных орбиталях. Фактически правила  $n_k$ -электронов являются обобщениями правила 18 электронов для моноядерных комплексов переходных металлов ( $n_k=18$  при  $N=1$ ).

Известно, что металлические кластеры могут проявлять себя как каталитические центры в различных химических реакциях [29]. В работе [71] рассмотрен упрощенный механизм связывания азота на модельном кластере Mo—Fe—S, которому приписывают важную роль в процессе биологической фиксации азота. Ниже приведена схема гидрирования азота на биядерном кластере Mo—Fe—S, близкая к предложенной в работе Лихтенштейна и Шилова для каталитического восстановления азота на комплексных гомогенных катализаторах [88].



Были вычислены энергии атомизации промежуточных форм (V)—(VIII). Длины связей и углы взяты из [89], а недостающие межатомные расстояния определены как сумма ковалентных радиусов атомов.

В табл. 6 приведены вычисленные значения теплот отдельных стадий реакции  $Q$ . Следует проводить лишь качественное сравнение величин  $Q$ , поскольку, помимо грубости приближений, в расчете не учитывались многие эффекты, такие как влияние белковой части молекулы нитрогеназы, pH среды, температуры и т. д. Из расчетов следует, что стадия (15) обладает очень высокой эндотермичностью. В связи с этим можно сразу отбросить нитридный механизм фиксации азота. В гидразиновом механизме самой медленной стадией является стадия (16), в результате которой образуется координированный с катализатором диимид. Чтобы грубо оценить энергии активации отдельных стадий гидрирования азота используем соотношение Бренстеда—Семенова между энергией активации и теплотой реакции [90];  $E_{\text{акт}} = A_0 + 0,75 |Q|$  (21)

$$E_{\text{акт}} = A_0 - 0,25 |Q| \quad (22)$$

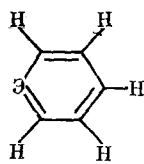
для эндотермической и экзотермической реакций соответственно. Предполагая, что стадия (14) происходит без энергии активации (это предположение не меняет качественных выводов), определим неизвестную величину  $A_0$  из (22). Считая, что  $A_0$  не меняется при переходе от одной стадии к другой (для радикальных реакций это приближение выполняется [90]), рассчитаны энергии активации ( $E_{\text{акт}}$ ) всех промежуточных

Вычисленные значения  $Q$  и  $E_{\text{акт}}$ , ккал/моль [71]

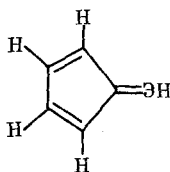
Стадия	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
$Q$	31,5	-94,1	-50,4	18,9	0,0	-18,9	25,2
$E_{\text{акт}}$	0,0	—	45,5	3,5	8,0	12,5	2,0

стадий реакции гидрирования азота (табл. 6). Сравнение энергий активации отдельных стадий приводит к следующему вероятному маршруту реакции гидрирования азота: (14)→(16)→(17)→(20). При этом оказывается, что такой маршрут приводит к восстановлению азота до аммиака. Получение менее восстановленных форм энергетически невыгодно; это согласуется с экспериментом.

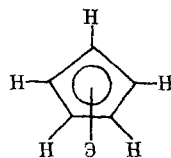
В масс-спектрах  $\pi$ -циклопентадиенилжелезокарбонильных комплексов формулы  $\pi\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{ER}_3$ , содержащих связь Fe—Э, где Э — элемент IV группы (Э=Si, Ge, Sn, Pb), присутствуют интенсивные, часто максимальные пики ионов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Э}^+$  [91—96]. Они образуются в результате сложной перегруппировки из молекулярных или декарбонилированных ионов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{FeER}_3$  (R — алкил или галоген). Эта перегруппировка протекает с одновременным участием как минимум девяти связей и имеет очень низкую энергию активации. Необычно высокая интенсивность пиков ионов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Э}^+$  свидетельствует об их высокой стабильности. Можно предположить три возможные структуры этого иона, а именно элементофенил (а), элементофульвенил (б) или нидо-кластер (в).



а



б



в

Выполненный в работе [97] расчет энергий атомизации этих структур для иона  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Ge}^+$  показал, что наибольшей стабильностью обладает структура нидо-кластера. Позднее в работе [98] были выполнены подобные расчеты для всех элементов IV группы и показано, что во всех случаях кластерные ионы более стабильны по сравнению с изомерными ионами элементофенила и элементофульвенила, а их устойчивость растет при переходе от свинца к углероду. Вывод о большей устойчивости нидо-кластера согласуется с эмпирическими расчетами  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}^+$  [99] и полуэмпирическими расчетами ионов  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Si}^+$  и  $\text{C}_5\text{H}_5\text{C}^+$  [100]. Следует заметить, что предсказанная в [97] устойчивость нидо-кластера германия была подтверждена синтезом соединения, содержащего такой ион в виде нидо-кластера [101, 102].

В работе [103] методом МО ЛКАО ССП в приближении ПДП/2 проведены расчеты нидо-кластеров  $\text{C}_5\text{H}_5\text{Э}^q$ , где Э — элементы первого и второго периодов (от H до Ne),  $q$  принимает значения +1, 0, —1. Оказалось, что стабильность нидо-кластеров увеличивается с увеличением заряда ядра атома Э, достигает максимума, а затем вновь снижается к концу второго периода. При этом наибольшей стабильностью обладают кластеры  $\text{CrBe}^-$ ,  $\text{CrB}$ ,  $\text{CrC}^+$ , у которых формально заполнена восьмиелектронная оболочка. Наряду с нидо-кластерами  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Sn}^+$  и  $\text{Me}_5\text{C}_5\text{Ge}^+$  [101, 102] существуют стабильные молекулы полусэндвичевого типа с восьмиелектронной оболочкой — это  $\text{CrIn}$  и  $\text{CrTe}$  [104]. На основании результатов работы [103] можно предположить существование нидокластеров:  $\text{CrЭ}^+$  (Э=C, Si, Pb),  $\text{CrЭ}$  (Э=B, Al, Ga) и  $\text{CrЭ}^-$  (Э=Be, Mg).

Рассмотренные выше многочисленные расчеты кластеров трех типов («изолированные» гомоатомные, многоядерные металлоорганические и нидо-кластеры) показывают, что метод функционала электронной плот-



ности даже в своих простых вариантах позволяет решать многие интересные задачи, связанные с энергетикой кластеров. Пока эти простые варианты применялись к достаточно ковалентным кластерам, для которых можно пренебречь переносом заряда между атомами (или ионами). Это связано с тем, что электронная плотность системы аппроксимируется в виде суммы электронных плотностей свободных атомов (или ионов).

В дальнейшем развитие метода функционала электронной плотности в приложении к теории кластеров может идти по двум направлениям: 1) учет переноса заряда между атомами (или ионами) путем включения соответствующих вариационных параметров в функции электронной плотности, например как это сделано в работе [46]; 2) анализ экспериментальных электронных плотностей для аппроксимации  $\rho(r)$  в энергетических расчетах, как это делается для кристаллов [55, 56]. Эти усовершенствования, конечно, приведут к некоторым усложнениям расчетов, однако эти расчеты будут все же много проще традиционных квантовохимических методов типа МО ЛКАО ССП. Наряду с этим для расчета электронной структуры кластерных соединений большие перспективы открывают одноэлектронные подходы, основанные на формализме Кона и Шама [15], где электронная корреляция учитывается в виде функционала электронной плотности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дункен Х., Лыгин В. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1980, с. 208.
2. Кузьминский М. Б., Багатурьянц А. А. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ, Т. 8, М.: Изд. ВИНТИ, 1980, с. 99.
3. Чугылкин Н. Д., Жидомиров Г. М. Итоги науки и техники. Кинетика и катализ, Т. 8, М.: Изд. ВИНТИ, 1980, с. 3.
4. Марч Н., Янг У., Сампантхар С. Проблема многих тел в квантовой механике. М.: Мир, 1969, с. 19.
5. Киржниц Д. А. и др. Успехи физ. наук, 1975, т. 117, с. 3.
6. Hohenberg P., Kohn W. Phys. Rev., B, 1964, v. 136, p. 864.
7. Gilbert T. L. Ibid., 1975, v. B12, p. 2111.
8. Колманович В. Ю., Резник И. М. Докл. АН СССР, 1981, т. 285, с. 1100.
9. Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978, с. 35.
10. Ellis D. E., Painter G. S. Phys. Rev., 1970, v. B2, p. 2887.
11. Baerends E. J., Ellis D. E., Ros P. Chem. Phys., 1973, v. 2, p. 41.
12. Гущев Г. Л., Левин А. А. Ж. структ. химии, 1978, т. 19, с. 976.
13. Gunnarsson O., Lundqvist B. I. Phys. Rev., 1976, v. B13, p. 4274.
14. Rajagopal A. K. Adv. Chem. Phys., 1980, v. 41, p. 59.
15. Kohn W., Sham L. J. Phys. Rev., A, 1965, v. 140, p. 1133.
16. Gunnarsson O., Harris J., Jones R. O. Int. J. Quant. Chem., Symp., 1977, v. 10, p. 71.
17. Gunnarsson O., Harris J., Jones R. O. J. Chem. Phys., 1977, v. 67, p. 3970.
18. Moruzzi V. L., Janak J. F., Williams A. R. Calculated Electronic Properties of Metals, New York: Pergamon Press, 1978.
19. Muetterties E. L. Chem. Eng. News, 1982, v. 60, p. 28.
20. Cotton F. A., Chisholm M. H. Ibid., 1982, v. 60, p. 40.
21. Wade K. Chem. Commun., 1971, p. 792.
22. Lauher J. P. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5305.
23. Бочвар Д. А., Гамбарян Н. П. В кн.: Методы элементоорганической химии, типы металлоорганических соединений переходных металлов. М.: Наука, 1975, с. 9.
24. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965, с. 211.
25. Гиллеспи Р. Геометрия молекул. М.: Мир, 1975, с. 11.
26. Соколик Р. А. В кн.: Методы элементоорганической химии, типы металлоорганических соединений переходных металлов. М.: Наука, 1975, с. 19.
27. Минкин В. И., Миняев Р. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 586.
28. Бочвар Д. А., Гальперн Е. Г. Докл. АН СССР, 1973, т. 209, с. 610.
29. Muetterties E. L., Rhodin T. N., Band E., Brucker C. F., Pretzer W. R. Chem. Rev., 1979, т. 79, с. 91.
30. Граймс Р. Н. Карбораны. М.: Мир, 1974.
31. Захаркин Л. И., Калинин В. Н. Успехи химии, 1974, т. 43, с. 1207.
32. Рамбиди Н. Г., Степанов Н. Ф., Дементьев А. И. Итоги науки. Строение молекул и химическая связь, Т. 7. М.: Изд. ВИНТИ, 1979, с. 111.
33. Hodges H. Canad. J. Phys., 1973, v. 51, p. 1428.
34. Tal Y., Bader F. W. Int. J. Quant. Chem., 1978, v. 12, p. 153.
35. Киржниц Д. А. Труды ФИАН СССР, 1961, т. 16, с. 3.
36. Партенский М. Б. Успехи физ. наук, 1979, т. 128, с. 69.
37. Banerji A. S., Deb B. H. Rev. Mod. Phys., 1981, v. 53, p. 95.
38. Киржниц Д. А. Ж. эксп. теор. физики, 1957, т. 32, с. 115.
39. Lang N. D. Solid State Physics, 1973, v. 28, p. 225.

40. Rajagopal A. K., Singhal S. P. *Phys. Rev.*, 1977, v. B16, p. 601.
41. Борисов Ю. А. *Ж. структ. химии*, 1978, т. 19, с. 3.
42. Борисов Ю. А. Там же, 1978, т. 19, с. 726.
43. Борисов Ю. А., Суриков В. В. Там же, 1981, т. 22, с. 164.
44. Борисов Ю. А., Суриков В. В. Там же, 1981, т. 22, с. 166.
45. Борисов Ю. А. Там же, 1983, т. 24, с. 141.
46. Borisov Yu. A. *Chem. Phys. Letters*, 1982, v. 93, p. 197.
47. Борисов Ю. А. Докл. АН СССР, 1975, т. 224, с. 1330.
48. Борисов Ю. А. *Ж. структ. химии*, 1976, т. 17, с. 974.
49. Борисов Ю. А. Там же, 1976, т. 17, с. 979.
50. Борисов Ю. А. Там же, 1977, т. 18, с. 29.
51. Борисов Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 16.
52. Бочвар Д. А., Борисов Ю. А. Там же, 1978, с. 1166.
53. Борисов Ю. А. Там же, 1980, с. 1917.
54. Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. *Ж. структ. химии*, 1978, т. 19, с. 558.
55. Варнек А. А., Цирельсон В. Г., Озеров Р. П. Докл. АН СССР, 1981, т. 257, с. 382.
56. Bentley J. J. *Chem. Phys.*, 1979, v. 70, p. 159.
57. Johnson K. H., Messmer R. P. *Int. J. Quant. Chem.*, 1976, v. S10, p. 147.
58. Johnson K. H., Messmer R. P. *J. Vacuum Sci. Technol.*, 1974, v. 11, p. 236.
59. Johnson K. H. *Colloq. Int. CNRS*, 1977, № 255, p. 27.
60. Гадиак Г. В. и др. *Ж. структ. химии*, 1982, т. 23, с. 125.
61. Жидомиров Г. М. и др. В кн.: Методы квантовой химии. Черногоровка, 1979, с. 81.
62. Rennert P. *Acta Phys. Hung.*, 1974, v. 37, p. 219.
63. Борисов Ю. А., Раевский Н. И. *Ж. структ. химии*, 1982, т. 23, с. 10.
64. Фирсов О. Б. *Ж. эксп. теор. физики*, 1957, т. 32, с. 1464.
65. Slater J. C. *Int. J. Quant. Chem.*, 1975, v. S9, p. 7.
66. Bratoz S., Daudel R., Roux M., Allaven M. *Rev. Mod. Phys.*, 1960, v. 32, p. 412.
67. Bader R. F., Henneker W. H., Cade P. E. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, p. 3341.
68. Молекулярные постоянные неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1979, с. 10.
69. Рябухин А. Г. *Ж. физ. химии*, 1979, т. 33, с. 2356.
70. Slater J. C. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 41, p. 3199.
71. Борисов Ю. А., Раевский Н. И. *Ж. структ. химии*, 1983, т. 24, с. 97.
72. Kao J., Allinger N. L. *Inorg. Chem.*, 1977, v. 16, p. 35.
73. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979, с. 218.
74. Коршак В. В., Сладков А. М. и др. Вестник АН СССР, 1978, т. 1, с. 70.
75. Станкевич Н. В., Томилин О. Б. *Ж. структ. химии*, 1977, т. 18, с. 772.
76. Борисов Ю. А., Раевский Н. И. *Ж. структ. химии*, в печати.
77. Никеров М. В. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1177.
78. Бочвар Д. А. и др. I Всесоюз. конф. по квантовой химии твердого тела. Тезисы докл. Л., ЛГУ, 1982, с. 12.
79. Богомолов В. Н. Успехи физ. наук, 1978, т. 124, с. 171.
80. Fantucci P., Balzarini P. *J. Mol. Catal.*, 1978, p. 337.
81. Borisov Yu. A. *Chem. Phys. Letters*, 1976, v. 44, p. 17.
82. Справочник химика, Т. I. М.: Химия, 1971, с. 774.
83. Бирюков Б. П., Стручков Ю. Т. Успехи химии, 1970, т. 39, с. 1672.
84. Benard M. *Inorg. Chem.*, 1979, v. 18, p. 2785.
85. Benard M. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1978, v. 100, p. 7740.
86. Cotton F. A., Hubbard J. L., Lichtenberger D. L., Shim I. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 679.
87. Борисов Ю. А. Координационная химия, 1984, т. 10, № 5, с. 588.
88. Лихтенштейн Г. И., Шилов А. Е. *Ж. физ. химии*, 1970, т. 44, с. 849.
89. Харди Р. В. Ф., Бернс Р. К., Паршал Дж. В. В кн.: Неорганическая биохимия. Т. 2. М.: Мир, 1978, с. 157.
90. Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 41.
91. Innorta G., Foffani A., Torroni S. *Inorg. Chim. Acta*, 1976, v. 19, p. 263.
92. Malisch W., Kuhn M. *Chem. Ber.*, 1974, B. 107, S. 979.
93. Lewis J., Manning A. R., Miller J. R., Wilson J. M. *J. Chem. Soc. A*, 1966, p. 1663.
94. Höfler M., Scheuren J., Spilker D. *J. Organomet. Chem.*, 1975, v. 102, p. 205.
95. Field D. S., Newlands N. J. *Ibid.*, 1971, v. 27, p. 213.
96. Nekrasov Yu. S., Zagorevskii D. V., Sizoi V. F., Denisov F. S. *Ibid.*, 1975, v. 97, p. 253.
97. Некрасов Ю. С. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 1420.
98. Nekrasov Yu. S. и др. *J. Organomet. Chem.*, 1981, v. 205, p. 157.
99. Kogh-Jespersen K., Chandrasekhar J., von Rague Schleyer. *J. Org. Chem.*, 1980, v. 45, p. 1608.
100. Борисов Ю. А., Некрасов Ю. С., Сизой В. Ф. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 494.
101. Jutzi P., Kohl F., Krüger C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1979, v. 18, p. 59.
102. Jutzi P., Kohl F., Hoffmann P., Krüger C., Yi-Mung Tsay. *Chem. Ber.*, 1980, B. 113, S. 757.
103. Раевский Н. И., Некрасов Ю. С., Сизой В. Ф., Борисов Ю. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2828.
104. Несмеянов А. Н., Соколик Р. А. В кн.: Методы элементоорганической химии: бор, алюминий, галлий, индий, таллий. М.: Наука, 1964, с. 401.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР им. А. Н. Несмеянова, Москва